

Flux de mercure et d'autres métaux dans des parcelles agricoles

Cambier Philippe¹, Jean-Louis Colin², Rémi Losno² et Sylvain Triquet²

¹ INRA, RD 10, 78026, Versailles Cedex, cambier@versailles.inra.fr

² LISA, Université Paris 12-Val de Marne, 94010, Créteil Cedex, colin@lisa.univ-paris12.fr

Flux de mercure et d'autres métaux dans des parcelles agricoles	1
1. Introduction	1
2. Techniques de prélèvements d'échantillons et d'analyse de Hg	2
2.1. Site et collecte des retombées atmosphériques totales	2
2.2. Prélèvements d'eau faiblement retenue dans des horizons labourés	2
2.3. Analyses du mercure dans les solutions acides (retombées et eaux des sols)	2
3. Teneurs et flux dus aux épandages de certains résidus organiques d'origine agricole ou urbaine (étude bibliographique)	3
4. Résultats d'analyse du mercure	4
4.1. Collectes de retombées atmosphériques totales de Hg : variations saisonnières et estimations de flux annuel	4
4.2. Eaux extraites des horizons labourés : concentrations et ordre de grandeur du flux lié au drainage	5
5. Comparaison des différents flux estimés et discussion générale	5
6. Bibliographie	6

1. Introduction

En dehors de rejets anthropiques ponctuels, les flux de métaux dans un hydrosystème complexe passent au travers des importants réservoirs que sont les sols et les sédiments, avec des temps de résidence généralement longs. Mieux connaître flux et bilans et pouvoir prédire l'évolution des stocks dans les horizons de surface, dans les sols agricoles notamment qui occupent une majeure partie du Bassin de la Seine, sont indispensables à la compréhension de l'ensemble. L'objectif ici est de compléter les données déjà acquises ou synthétisées dans le cadre du PIREN-Seine (2003-2004), en vue d'une première évaluation des principaux flux de mercure dans un agrosystème représentatif des parcelles de grande culture d'Ile-de-France.

Après avoir précisé les techniques analytiques mises au point par le LISA au cours de l'année 2005, nous donnons les résultats de mesures des retombées atmosphériques totales de mercure dans un site rural à l'Ouest de Paris. Les autres flux entrant, dus aux apports agricoles, sont abordés par un approfondissement de la littérature sur les épandages de divers types d'effluents ou de déchets. Enfin, des données sont présentées sur la concentration en Hg de l'eau « libre » des horizons cultivés, d'où une évaluation du flux lié au drainage.

L'importance relative de ces différents flux et les conséquences en terme de bilan et d'accumulation dans les agrosystèmes sont alors discutées.

2. Techniques de prélèvements d'échantillons et d'analyse de Hg

2.1. Site et collecte des retombées atmosphériques totales

Le site et les collecteurs ont été décrits dans le précédent rapport (Cambier et al, 2005 ; Colin et al, 2005). Brièvement, l'emplacement correspond à un champ de grandes cultures, chez un exploitant, à environ 20 km au Nord-Ouest de Versailles, à plusieurs km de routes ou de ville importantes. Il sert à des essais agronomiques de l'INRA et est ainsi bien connu au niveau des intrants et des pratiques agricoles. Il était ces dernières années en rotation maïs-blé.

Le collecteur est installé sur une plate-forme à 3 mètres du sol, pour limiter l'influence du sol, d'insectes ou de débris végétaux. Il est composé d'un entonnoir cylindrique à intérieur conique (12 cm de diamètre) auquel est vissé un capillaire et un flacon récepteur de 500 mL. Le capillaire plonge dans la solution de pré-acidification du flacon afin de bloquer tout échange gazeux avec l'extérieur. Tous ces éléments sont en Téflon. Les prélèvements ont lieu sur le site, après rinçage de l'entonnoir avec de l'eau acidifiée, puis remplacement complet du dispositif de collecte.

2.2. Prélèvements d'eau faiblement retenue dans des horizons labourés

L'eau est extraite par centrifugation de mottes de terre prélevée dans la couche labourée en période de drainage. Les pots de centrifugation en polyéthylène et leurs couvercles ont été laissés remplis d'eau acidifiée à 10% d' HNO_3 pour analyses durant 2 semaines, puis rincés avec de l'eau déminéralisée et de l'eau ultrapure. Ils restent remplis jusqu'au jour des prélèvements. Les seringues entièrement en polypropylène et les cartouches-filtres en acétate de cellulose sont ce même jour rincés avec de l'eau acidifiée à 1% puis de l'eau ultrapure. Des blancs sont obtenus à partir d'eau ou d'eau à 1% HNO_3 agitée doucement durant 1 h dans les pots préalablement égouttés (50 ml, dont 20 finalement filtré vers les flacons de stockage préparés au LISA).

Les pots de centrifugation sont rincés à nouveau si nécessaire (2 pots ayant contenu l'eau acidifiée) et remplis sur le terrain avec environ 800 g de terre prélevée à 20-30 cm de profondeur. Ils sont équilibrés au laboratoire et centrifugés dans une Jouan K80 préalablement conditionnée à 10°C (proche de la température extérieure), à 3500 rpm durant 30 min. Des essais préalables indiquent que la terre est ainsi ressuyée en-dessous de sa capacité de rétention (suction environ 0,1 bar). L'eau surnageant est alors aspirée dans les seringues et filtrée à 0,2 μm vers les flacons préparés contenant déjà 5 ml d'eau acidifiée avec HCl UpA 1% (Romil).

Des prélèvements ont été réalisés en janvier 2005, sur l'horizon de labour d'une parcelle, cultivée de manière intensive et conventionnelle (fertilisants minéraux). Quatre échantillons d'eaux extraites ont été analysés. D'autres prélèvements et analyses sont en cours.

2.3. Analyses du mercure dans les solutions acides (retombées et eaux des sols)

Le mercure est analysé par fluorescence atomique, après une pré-concentration obtenue par amalgame sur des pièges de sable doré. Cette technique permet la détection du mercure dans les eaux à des teneurs variant entre 0,05 et 0,2 ng/L. Elle a également servi à analyser le mercure d'échantillons solides après attaque à chaud avec HNO_3 concentré. Les protocoles ont été adaptés de la méthode de Bloom et Crecelius (1983). Le dispositif complet a été monté et certifié au LISA (Tableau 1).

Tableau 1 : contrôles qualité des analyses de Hg dans des matrices solides et solutions

Nom du standard	Valeurs mesurées (mg.kg^{-1} sauf indication contraire)	Valeurs certifiées
LGC6139 (attaque acide)	1,23 (médiane) \pm 0.03 (écart-type) (n=4)	1,2
BCR32	44.04 ng.g^{-1}	55 \pm 11 ng.g^{-1}
BCR144R	3.22	3.14 \pm 0.23

3. Teneurs et flux dus aux épandages de certains résidus organiques d'origine agricole ou urbaine (étude bibliographique)

Les données sur les teneurs en éléments-traces de déchets ou produits résiduaux organiques recyclés par l'agriculture sont nombreuses, mais des valeurs extrêmes apparaissent parfois pour des éléments se trouvant aux teneurs les plus faibles tels que le cadmium et le mercure, ce dernier étant aussi nettement moins souvent quantifiée que les autres éléments réglementés (ADEME, 2001a). Les difficultés analytiques et d'échantillonnage de matrices hétérogènes expliquent en partie les écarts. Le progrès des techniques, ainsi que la diminution des teneurs en éléments-traces, avérée en France au moins pour les boues de station d'épuration (Gaultier et al, 2003 ; ADEME, 2001b ; Meybecq et al, 2006), nous poussent à privilégier les références récentes et de pays développés. Le cas des boues de station d'épuration a été examiné dans le rapport précédent (Cambier et al, 2005) et n'est pas repris dans cette partie. Enfin nous n'avons pas cherché à faire la synthèse de toutes les données existant sur les métaux couramment analysés dans les déchets tels que le cuivre dans les fumiers ou lisiers. Nous avons plutôt recherché les publications apportant des informations quantitatives sur le mercure.

Le Tableau 2 résume les données ainsi sélectionnées sur les teneurs en quelques métaux dans divers effluents d'élevage et dans des composts incorporant des déchets urbains utilisables en agriculture. Cependant, plus que les teneurs, il faut considérer les flux apportés aux sols, car les produits sont épandus en quantité très variable. Des flux sont donc également présentés dans le tableau, en considérant des épandages réalistes (certains travaux s'appuient sur des apports massifs pour des raisons d'étude). A noter que certains composts peuvent être employés comme substrats de culture, ils sont alors réglementés en termes de teneurs uniquement, mais n'ont pas d'intérêt par rapport à l'objectif de notre programme. Les composts utilisés comme amendements de surfaces significatives, ainsi que toutes les matières fertilisantes, sont soumis pour homologation en France à une réglementation qui limite explicitement les flux de 9 éléments-traces et de certains polluants organiques (flux annuels moyens sur 10 ans). Le Tableau 2 présente donc aussi ces valeurs limites.

Tableau 2 : Teneurs en quelques métaux d'effluents d'élevage et de composts d'origine urbaine ($mg.kg^{-1}$ MS sauf indication contraire) et flux annuels correspondant ($g.ha^{-1}.an^{-1}$)

Référence abrégée	Pays	Nature	Cd	Cu	Pb	Hg
Séverin (1990)	Allemagne	divers effluents élevage	0,3-0,8	45-300	8-11	0,02-0,05
Senesi (1999)	Italie, références internationales	Composts d'OM* Effluents d'élevage	0,7-11 0,14-0,8	44-1200 2-60	25-1800 2-16	<1d-5 <1d-0,2
Earle (1999)	USA (Floride)	Compost boue urbaine + déchets verts (BDV)				0,4 à 5,3
Kaschl (2002)	Israël	Compost boue urbaine	4,2	756	337	1,32
Moreno-C (2002)	Espagne	48 effluents élevage	<1d-2	9-230	<1d-27	0,1-8**
Houot (2002)	France	Compost d'OM triées	0,7	58	125	0,5
		flux ($g.ha^{-1}.an^{-1}$)	<u>5,5</u>	<u>470</u>	<u>1010</u>	<u>4,3</u>
		Compost BDV	2,9	154	85	1,1
		flux ($g.ha^{-1}.an^{-1}$)	<u>15</u>	<u>825</u>	<u>450</u>	<u>6,1</u>
Zubillaga (2003)	Argentine	Compost boue urbaine	<4	700-900	300-500	1,0
Zheljaskov (2004)	Canada	Compost déchets triés	3,1	312	224	0,6***
Giroux (2004)	Canada	Effluents d'élevage	0,2-0,5	70-500	0,1-0,6	
		flux ($g.ha^{-1}.an^{-1}$)	<u>1-2,7</u>	<u>200-2300</u>	<u>0-1,2</u>	
Hg						
Ministère Agriculture (réglementation)	France	Matières fertilisantes (flux maxi. $g.ha^{-1}.an^{-1}$)	<u>15</u>	<u>1000</u>	<u>900</u>	<u>10</u>

* OM = ordures ménagères
 ** les teneurs atteignent 15 pour des fumiers de caprins
 *** mg/kg "air-dried"

Les teneurs en éléments-traces métalliques sont généralement plus fortes dans les composts d'origine urbaine que dans les effluents d'élevage, même si l'on confirme que Cu (tout comme Zn non repris ici) est abondant dans les lisiers et fumiers de porcs, bovins et volailles. Une seule référence

avance des valeurs élevées pour Hg dans les effluents d'élevage (Moreno-Caselles et al, 2002). Senesi et al (1999) donnent des valeurs élevées pour les composts urbains, souvent basées en fait sur d'autres références plus anciennes.

Si l'on met aussi à part Earle et al (1999), les teneurs en Hg des composts apparaissent $\approx < 1$ mg/kg. Cependant les flux de Hg induits par des apports d'intérêt agronomique sont significatifs par rapport à la réglementation sur les matières fertilisantes, puisqu'ils peuvent dépasser la moitié du flux maximal de 10 g/ha.an. On retrouve aussi l'importance des flux de Cu, avec l'utilisation des « engrais de ferme » (Giroux et al, 2004), l'épandage des lisiers de porcs pouvant conduire à une accumulation de Cu et de Zn dans les horizons travaillés (Legros et al, 2002).

4. Résultats d'analyse du mercure

4.1. Collectes de retombées atmosphériques totales de Hg : variations saisonnières et estimations de flux annuel

La Figure 1 représente les flux mesurés d'eau (précipitations) et de mercure (retombées sèches + humides). Les 2 flux sont souvent en phase mais non systématiquement, avec des décalages en particulier lors du premier hiver. Des données sont manquantes, notamment vers la fin des relevés, du fait de la présence de terre dans les collecteurs (malveillance probable). On note que des précipitations nulles n'entraînent pas la nullité des dépôts de mercure. Enfin, il n'apparaît pas de rythme saisonnier superposé aux variations fréquentes et assez brutales des pluies ou des dépôts métalliques, au moins durant la période des relevés. Nous allons donc extrapoler les données acquises pour en déduire des flux annuels moyens.

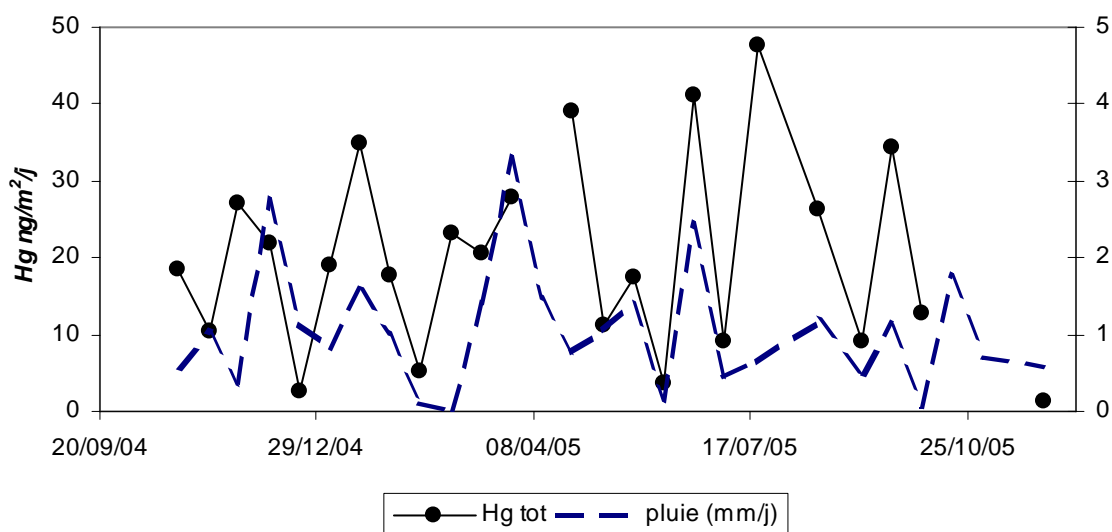


Figure 1: Précipitation (échelle à droite) et dépôt de mercure sur le site agricole.

Le Tableau 3 résume les données acquises et présente le résultat des extrapolations à l'année. Les flux se situent quantitativement entre les flux mesurés à Vouzon, site très faiblement anthropisé, et à Créteil, site urbain (Colin et al, 2005).

Tableau 3 : Statistiques des retombées mesurées sur le site et flux annuels déduits

	2004		2005	
	Pluie (mm.j ⁻¹)	Hg tot (ng.m ⁻² .j ⁻¹)	Pluie (mm.j ⁻¹)	Hg tot (ng.m ⁻² .j ⁻¹)
N éch.	5	5	22	19
moyenne	1,2	16	1,0	21,1
médiane	1,0	18,4	0,9	19,0
écart-type	0,9	9,7	0,8	13,6
min	0,4	2,6	0,0	1,2
Max	2,8	27,1	3,3	47,7
percentile 25	0,6	10,3	0,5	10,2
percentile 75	1,1	21,8	1,4	31,1
	mm.an ⁻¹	ng.m ⁻² .an ⁻¹	mm.an ⁻¹	ng.m ⁻² .an ⁻¹
Flux annuel cumulé	430	5900	360	7830

4.2. Eaux extraites des horizons labourés : concentrations et ordre de grandeur du flux lié au drainage

Les prélèvements d'eaux de l'horizon labouré de la parcelle ne recevant que des engrais minéraux ont donné les résultats suivants pour la concentration en Hg : $35,5 \text{ ng.L}^{-1} \pm 4,2$ ($n = 4$)

Les blancs préparés au même moment, mêmes lieux, avec le même matériel ont été tous $< 1 \text{ ng.L}^{-1}$. La méthode d'extraction et d'analyse du mercure dans l'eau du sol n'entraîne donc aucune contamination du fait des manipulations en laboratoire. Mais l'étape de filtration pourrait au contraire entraîner une rétention partielle du Hg des échantillons d'eaux. Par ailleurs, la multiplication des prélèvements et analyses, à d'autres périodes, voire sur d'autres parcelles du même site, est nécessaire. Moyennant ces incertitudes, la concentration de Hg dans l'eau faiblement retenue dans l'horizon de labour serait de l'ordre de 35 ng.L^{-1} . On peut trouver une confirmation de cet ordre de grandeur dans une des rares publications donnant la concentration de Hg dans des eaux issues de sols cultivés : Sloan et al (2001) mesurent dans l'eau de ressuyage recueillie *in situ* de parcelles ayant reçu ou non des boues résiduaires urbaines, 20 à 45 ng.L^{-1} de Hg dans les parcelles contaminées par les boues, et 9 à 28 ng.L^{-1} dans les parcelles témoins.

Le flux de Hg sortant de l'horizon de labour, en supposant un drainage annuel de 230 mm , serait donc environ $8000 \text{ ng.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$, soit de l'ordre de $0,1 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$. On s'aperçoit aussi qu'il peut équilibrer le flux entrant des dépôts atmosphériques.

5. Comparaison des différents flux estimés et discussion générale

Une comparaison des ordres de grandeur des différents flux à l'échelle de l'horizon travaillé d'une parcelle agricole peut être faite à partir des données avancées dans le rapport précédent (Cambier et al, 2005) et de celles présentées ci-dessus. En agriculture conventionnelle, utilisant des engrais minéraux, les apports de mercure seraient de l'ordre de $0,01 \text{ g/ha.an}$, et les exportations par des grandes cultures du même ordre (blé). Cependant les variations autour de cette valeur semblent pouvoir être d'un ordre de grandeur, selon l'origine des fertilisants phosphatés par exemple, ou lorsque l'on passe d'une céréale à une culture d'oléagineux.

Les flux dus aux retombées atmosphériques en zone rurale en Ile-de-France, et le drainage dans un horizon cultivé de sol limoneux à pH neutre, apparaissent de l'ordre de $0,1 \text{ g/ha.an}$. Ils seraient donc plus déterminants que les précédents. Enfin, l'épandage de produits résiduaires organiques tels que des composts d'origine urbaine ou des boues de station d'épuration induisent des flux nettement plus importants, là où ils sont appliqués.

Si l'on rapproche les évaluations des flux et celle des stocks présents dans les sols, nous pourrions avoir une idée de l'impact à long terme de certains flux sur les teneurs en mercure des horizons de surface. Baize et al (2001) ont établi une première carte des teneurs en Hg des horizons de surface des sols agricoles du centre du Bassin Parisien. Ils ont trouvé un intervalle de valeurs assez étroit, avec une médiane vers $0,05 \text{ mg/kg}$ et le 9^e décile à $0,13 \text{ mg/kg}$. Il existe bien sûr des valeurs

nettement plus élevées, correspondant probablement à des contaminations locales. Sur la base de 0,05 g/ton et de 4000 ton/ha, on déduit un stock de 200 g/ha de mercure. Avec des flux entrant-sortant de l'ordre de 0,1 g/ha.an, le temps de résidence serait de 2000 ans. Avec un bilan annuel de +5 g/ha.an, la teneur doublerait en 40 ans.

Il paraît donc important de conforter, ou de modérer ces hypothèses, en établissant le bilan des flux plus finement et plus complètement. Il s'agit d'abord de renforcer certaines déterminations (intrants réellement utilisés sur un site, eaux du sol ou lixiviats), puis de quantifier le flux manquant, c'est à dire l'émission sol-atmosphère.

6. Bibliographie

- ADEME (2001a). Approche de la qualité des composts de déchets en France. Ademe, Angers.
- ADEME (2001b). Les boues d'épuration municipale et leur utilisation en agriculture. *Dossier Documentaire*, 3(1). Ademe, Angers.
- Baize D., Deslais W., Bourennane H. et Lestel L. (2001). Cartographie du mercure dans l'horizon de surface des sols agricoles dans le centre du Bassin Parisien. *Etude et Gestion des Sols* 8(3):167-180.
- Bloom N.S. and Crecelius W.F. (1983) Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liters levels. *Marine Chemistry* 14:49-59.
- Cambier P. et Colin J.-L. (2005). Contribution des intrants agricoles, des récoltes et du drainage aux flux de mercure dans les parcelles cultivées. *Rapport d'activité 2004 du programme PIREN-Seine*, <http://www.sisyphes.jussieu.fr/internet/piren/>
- Colin J.L., Leblond S., Losno R., Bon Nguyen E., Triquet S. et Coquery M. (2005). Evaluation des retombées atmosphériques métalliques et du mercure sur le bassin de la Seine. *Rapport d'activité 2004 du programme PIREN-Seine*
- Earle C.D.A., Rhue R.D. and Earle J.F.K. (1999). Mercury in a municipal solid waste landfill. *Waste Management & Research* 17(4):305-312.
- Gaultier J.-P., Cambier P., Citeau L., Lamy I., van Oort F., Isambert M., Baize D. et Tercé M. (2003). Devenir des éléments traces métalliques dans les sols du Vexin français soumis à des épandages de boues. *Les dossiers de l'environnement de l'INRA* 25:63-74. INRA, Paris.
- Giroux M., Deschènes L. et Chassé R. (2004). Bilan de transfert des éléments-traces métalliques dans une prairie et un champ de maïs-grain fertilisés avec des engrais minéraux et des engrais de ferme. *Cahiers de l'Observatoire de la Qualité des Sols du Québec*, Janvier 2004, 1-34, IRDA, Saint-Lambert-de-Lauzon, Québec.
- Houot S., Clergeot D., Michelin J., Francou C., Bourgeois S., Caria G., and Ciesielski H. (2002). Agronomic value and environmental impacts of urban composts used in agriculture. In Sam H., Riddech N. & Klammer S. (Eds.) *Microbiology of Composting*: 457-472, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- Houot S., Francou C., Vergé-Leviel C., Michelin J., Bourgeois S., Linères M., Morel P., Parnaudeau V., Le Bissonnais Y., Dignac M.F., Dumat C., Cheiab A. et Poitrenaud M. (2002). Valeur agronomique et impacts environnementaux de composts d'origine urbaine : variation avec la nature du compost. *Dossier de l'Environnement de l'INRA*, 25:107-124, INRA, Paris.
- Kaschl A., Romheld V. and Chen Y. (2002). The influence of soluble organic matter from municipal solid waste compost on trace metal leaching in calcareous soils. *Sci. Total Environ.* 291:45-57.
- Legros J.P., Martin S., Baize D., Rivière J.M. et Leprêtre A. (2002). Accumulation de cuivre et de zinc dans une parcelle de l'Observatoire de la Qualité des Sols ; in : *Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales*, Baize D. et Tercé M., coord., INRA, Paris.
- Meybecq M, Lestel L., Bonté P., Moilleron R., Rousselot C., Thomas W., Cambier P., de Ponteves C. et Thevenot D. (2006). Historical perspective of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France), *submitted to Science of Total Environment*.

- Ministère de l'Agriculture et de la Pêche. Homologation des matières fertilisantes et supports de culture. Cerfa 50644#01, http://www.agriculture.gouv.fr/spip/IMG/pdf/50644_01-1.pdf
- Moreno-Caselles J., Moral R., Perez-Murcia M., Perez-Espinosa A. and Rufete B. (2002). Nutrient value of animal manures in front of environmental hazards. *Communic. Soil Sci. Plant Analysis* **33**(15/18):3023-3032.
- Severin K., Köster W. and Matter Y. (1990). Introduction of inorganic pollutants into agroecosystems from mineral fertilizers, manures, sewage sludge and composts. *Kongressband 1990*, **3**:387-391, Landwirtschaftskammer, Hannover.
- Senesi G.S., Baldassarre G., Senesi N. and Radina B. (1999). Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere* **39**(2):343-377.
- Sloan J.J., Dowdy R.H., Balogh S.J., and Nater E. (2001). Distribution of mercury in soil and its concentration in runoff from a biosolids-amended agricultural watershed. *J. Environ. Quality* **30**:2173-79.
- Zheljazkov V.D. and Warma P.R. (2004). Source-separated municipal solid waste compost application to Swiss Chard and Basil. *J. Environ. Quality* **33**(2):542-552.
- Zubillaga M.S., and Lavado R.S. (2003). Stability indexes of sewage sludge compost obtained with different proportions of bulking agent. *Comm. Soil Sci. Plant Analysis* **34**(3-4):581-591.